

**Determining hydrogen concn. in gas mixtures or hydrogen transmission and diffusion in solids**

Patent Number: DE4243644  
Publication date: 1994-06-30  
Inventor(s):  
Applicant(s): SOLLBOEHMER OLAF (DE)  
Requested Patent: ☐ DE4243644  
Application Number: DE19924243644 19921223  
Priority Number(s): DE19924243644 19921223  
IPC Classification: G01N27/12  
EC Classification: G01N27/12  
Equivalents:

---

**Abstract**

The gas mixture under investigation is introduced into a measurement chamber and brought into contact with a sensor of hydrogen absorbent material or the sensor of hydrogen absorbent material is introduced into a solid. The specific conductivity of the hydrogen absorbent material varies measurably with absorption of hydrogen. The increase in the electrical resistance of the material is measured against time and compared with calibration curves to determine the hydrogen partial press. in the gas mixture or the hydrogen transmission and diffusion in the solid.

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



⑬ **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENTAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 42 43 644 A 1**

⑤① Int. Cl.<sup>5</sup>:  
**G 01 N 27/12**

⑳ Aktenzeichen: P 42 43 644.3  
㉑ Anmeldetag: 23. 12. 92  
㉒ Offenlegungstag: 30. 6. 94

**DE 42 43 644 A 1**

㉗ Anmelder:  
Sollböhmer, Olaf, 22880 Wedel, DE

㉘ Vertreter:  
Schmidt-Bogatzky, J., Dipl.-Ing. Dr.-Ing., Pat.-Anw.,  
20354 Hamburg

㉙ Erfinder:  
Antrag auf Nichtnennung

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Verfahren zur Ermittlung der Wasserstoffkonzentration in Gasgemischen oder der Wasserstofftransmission und -diffusion in Feststoffen und Sensoreinheit zur Durchführung des Verfahrens

⑤⑦ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Ermittlung der Wasserstoffkonzentration in Gasgemischen oder der Wasserstofftransmission und -diffusion in einem Feststoff sowie eine Sensoreinheit zur Durchführung des Verfahrens. Es wird ein Sensor aus einem Wasserstoff absorbierenden Werkstoff mit dem zu untersuchenden Gasgemisch bzw. dem Feststoff in Verbindung gebracht. Die spezifische Leitfähigkeit des Sensors ändert sich in Abhängigkeit von der absorbierten Wasserstoffmenge. Aus der zeitlichen Zunahme des elektrischen Widerstandes des Wasserstoff absorbierenden Materials wird dann durch Vergleich mit Eichkurven der im Gasgemisch enthaltene Wasserstoffpartialdruck bzw. die Wasserstofftransmission und -diffusion in dem Feststoff ermittelt.

**DE 42 43 644 A 1**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Ermittlung der Wasserstoffkonzentration in Gasgemischen oder der Wasserstofftransmission und -diffusion in Feststoffen und eine Sensoreinheit zur Durchführung des Verfahrens.

Zur Automatisierung verfahrenstechnischer Anlagen z. B. in der Chemie-Industrie ist es erforderlich, über schnelle und genaue Meßdaten-Erfassungssysteme zur Überwachung der Prozeßparameter zu verfügen. Ein besonderes Problem ist hierbei die quantitative Analyse von Wasserstoffpartialdrücken in Gasgemischen oder in Flüssigkeiten. Für diese quantitativen Untersuchungen sind verschiedene physikalische Methoden bekannt, wie spektroskopische Methoden, thermometrische Methoden, Veränderung des elektrischen Widerstandes verschiedener Halbleiter-Anordnungen usw. Obwohl alle diese Methoden erfolgreich eingesetzt werden und unter Umständen zu sehr genauen Meßergebnissen führen, haben sie den Nachteil, daß sie häufig technisch sehr kompliziert aufgebaut sind. Die thermometrischen Verfahren führen zwar auch zu sehr genauen Meßergebnissen, doch muß hierbei zunächst der Wasserstoff von den übrigen störenden Gaskomponenten separiert werden. Dieser Trennprozeß wird häufig mit aufwendigen physikalischen und chemischen Trennverfahren realisiert, was sich auf eine schnelle Meßdaten-Erfassung negativ auswirken kann. Mit Hilfe von Halbleitersensoren läßt sich eine relativ schnelle Wasserstoffpartialdruckmessung durchführen. Die Wasserstoffseparierung, die auch bei dieser technischen Variante notwendig ist, wird häufig mit einer geeigneten wasserstoffdurchlässigen Membran realisiert. Um eine möglichst schnelle und genaue Wasserstoffpartialdruckmessung zu erreichen, ist es wünschenswert, wenn ein Effekt der Meßwertumformung des Wasserstoffpartialdruckes in eine elektrische Größe gleichzeitig zur Separierung des Wasserstoffes von den übrigen Gaskomponenten dienen könnte.

Nach der DE 38 32 767 A1 ist ferner ein elektro-chemischer Sensor für die Messung von Wasserstoff bekannt. Dieser umfaßt eine Platin-schwarz-Elektrode, die elektronisch leitend ist und in der der zu erfassende Wasserstoff beweglich ist. Ferner ist ein Feststoffleiter für Protonen und eine Mischung aus  $\text{FeSO}_4$  und  $\text{Fe}_2\text{SO}_4$  Pulver vorgesehen, die durch eine Redoxreaktion in dieser Mischung den Wasserstoffhinweis erbringt.

Nach der DE 33 37 332 A1 ist auch ein Wasserstoffkonzentrationsmeßgerät bekannt, das aus einem Palladiumbehälter und einer Wolfram/Defektwasserstoff-Wolframbronze-Bezugselektrode besteht, die mit Wasserstoff equilibriert ist. Bei diesem Gerät wird der Effekt ausgenutzt, daß Wasserstoff im Palladium beweglich ist. Ein Voltmeter überbrückt den Palladiumbehälter und die Bezugselektrode. Wenn der Behälter einem wasserstoffhaltigen Gas ausgesetzt wird, hängt das Ansprechen des Voltmeters von der Wasserstoffkonzentration ab. Dieses Gerät ist sehr aufwendig und umständlich in der Handhabung.

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, ein Verfahren zur Ermittlung der Wasserstoffkonzentration in einem Gasgemisch aufzuzeigen, das einfach durchzuführen ist und genaue reproduzierbare Meßwerte ergibt, und eine einfach zu handhabende Sensoreinheit zur Durchführung des Verfahrens.

Erfindungsgemäß erfolgt die Lösung der Aufgabe bezüglich des Verfahrens durch die kennzeichnenden Merkmale des Anspruchs 1 und bezüglich der Senso-

reinheit durch die kennzeichnenden Merkmale des Anspruchs 7. Vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung werden in abhängigen Ansprüchen beschrieben.

Nach der Erfindung wird die gleichzeitige Wasserstoffseparierung und Meßwertumformung in eine elektrische Größe durch einen elektrischen Leiter gelöst, der ausschließlich das Eindiffundieren des zu messenden Wasserstoffes erlaubt. Der eindiffundierte Wasserstoff bewirkt gleichzeitig eine meßbare Widerstandsänderung in diesem Leitermaterial. Dieser Sensor arbeitet extrem schnell und zeichnet sich durch einen sehr einfachen Aufbau aus. Dies ermöglicht einen flexiblen technischen Einsatz bei minimalen Produktionskosten. Ein weiterer Vorteil des Sensors besteht darin, daß dessen Meßprinzip einem breiten Anwendungsspektrum für Wasserstoffmessungen in verschiedenen Gasgemisch-Zusammensetzungen zugänglich ist, denn der Sensor detektiert den Wasserstoff nicht nur in Inertgasgemischen, sondern auch in Kohlewasserstoffgemischen.

Der erfindungsgemäße Sensor ermöglicht eine selektive Wasserstoffpartialdruckmessung mit einfachstem apparativen Aufbau. Hierdurch wird dem Sensor-Anwender ein breites Forschungsgebiet eröffnet, da Meßwertbeeinflussungen durch katalytische Effekte an der Sensoroberfläche bei der Verwendung bestimmter Prüfgasmischungen untersucht werden können. Ein anderes Forschungsgebiet ergibt sich durch die Untersuchung der Hysterese-Wirkungen vorangegangener Messungen mit verschiedenen Wasserstoffkonzentrationen und evtl. Reaktionsgasbeimengungen.

Die Erfindung wird nachstehend anhand der in den Zeichnungen schematisch dargestellten Ausführungsbeispiele näher erläutert. Es zeigt

Fig. 1 eine Sensoreinheit in einer schematischen Darstellung,

Fig. 2 eine Gasgemischanlage in einer schematischen Darstellung,

Fig. 3a und 3b je ein Beispiel für eine Eichkurvenschau für  $\text{H}_2$  in He und  $\text{H}_2$  in  $\text{N}_2$ .

Die Sensoreinheit 1 weist eine Meßkammer 2 auf, in der der Sensor 3 angeordnet ist. Der Sensor 3 ist als Drahtsensor aus z. B. Palladium ausgebildet. Ferner ist in der Meßkammer 2 ein Heißleiter 6 angeordnet. Der Heißleiter 6 und der Sensor 3 sind mit einer schematisch dargestellten Auswerteschaltung 4 verbunden, die mit einem Mikrorechner 5 in Verbindung steht. Der Mikrorechner 5 weist einen Speicher für Eichkurven auf, wie sie z. B. in Fig. 3a und 3b dargestellt sind. An der Meßkammer 2 ist ein Einlaßstutzen 7 und ein Auslaßstutzen 8 für das zu untersuchende Gasgemisch vorgesehen.

Die Gasgemischanlage 10 nach Fig. 2 weist eine Wasserstoff-Flasche 17 und eine Gasgemisch-Flasche 18 auf. Mittels Leitungen 20, 21 ist die Wasserstoff-Flasche 17 und Gasgemisch-Flasche 18 mit einem Drei-Wege-Ventil 14 verbunden. In den Leitungen 20, 21 befindet sich ferner jeweils ein Absperrventil 15, 16. Der Ausgang des Drei-Wege-Ventils 14 ist mit einem weiteren Drei-Wege-Ventil 13 verbunden, das über eine Einlaßleitung 11 mit dem Einlaßstutzen 7 der Meßkammer 2 der Sensoreinheit 1 verbunden ist. An das Drei-Wege-Ventil 13 ist ferner ein Kolbenprober 19 angeschlossen, durch den jeweils ein definiertes Gasvolumen in die Meßkammer 2 eingebracht werden kann. Am Auslaßstutzen 8 der Meßkammer 2 ist eine Auslaßleitung 9 vorgesehen, die ein Absperrventil 12 aufweist.

Bei einem Ausführungsbeispiel eines Sensors 2 bestand dieser aus einem dünnen Palladiumdraht mit einer Länge von 120 mm, einem Durchmesser von 0,05 mm

und einer Reinheit von 99,9%. Dieser Draht wurde in das zu untersuchende Gasgemisch eingebracht. Durch die zeitliche Zunahme des elektrischen Widerstandes des Palladiumdrahtes wurde durch eine geeignete Meßwertverarbeitung mit Hilfe des Mikrorechners 5 durch EDV technische Interpolation und Vergleich mit Eichkurven auf den im Gasgemisch enthaltenen Wasserstoffpartialdruck geschlossen. Eine zyklische Meßwert- erfassung wurde dadurch erzielt, daß der Draht nach einem Meßvorgang unter der Einwirkung von reinem Argon ausgeheizt wurde. Hierzu wurde der Palladium- draht mit 400 mA fünf Sekunden lang beaufschlagt. Dies führte dazu, daß der in dem Palladiumdraht befindliche Wasserstoff ausgetrieben wurde und sich wieder der ursprüngliche Drahtwiderstand einstellte. Hiernach konnte eine erneute Messung beginnen. Der ebenfalls in der Meßkammer 2 vorgesehene als NTC-Widerstand ausgebildete Heißleiter 6 dient zur Temperaturmessung und damit zur Korrektur der Eichkurven. Es ist aber auch möglich, einen Heißleiter 6 zur Aufheizung der Meßkammer 2 und damit des Sensors 3 zu verwenden.

Beispiele für Eichkurven zeigen die Fig. 3a und 3b, denen zu entnehmen ist, daß die einzelnen Eichkurven von der prozentualen Gasgemischzusammensetzung abhängen. Die Prüfgase wurden nach 30 Sek. eingedüst, wobei erst nach weiteren 10 Sek. ein meßtechnisch erfaßbarer Effekt erzielt wurde.

Ein Sensor 3 aus einem Wasserstoff absorbierenden Material kann auch zur Ermittlung der Wasserstofftransmission und -diffusion in Feststoffen wie Faserverbundmaterial verwendet werden. Hierdurch ist es möglich, in dem Feststoff einen Einbruch von Feuchtigkeit oder Wasser zu ermitteln.

Als Material für den Sensor 3 können außer Palladium auch andere Wasserstoff absorbierende Werkstoffe wie Eisen, Platin-Metalle, Niob-Titan-Legierungen, keramische Halbleiter u. dgl. verwendet werden. Es ist auch möglich, den Wasserstoff absorbierenden Werkstoff auf ein Trägersubstrat aufzubringen, das als Isolator wirkt. Dieses ist dann von Vorteil, wenn es z. B. aus geometrischen Gründen nicht erforderlich ist, den Wasserstoff absorbierenden Werkstoff in einer Länge vorzusehen, wie es für den Sensor 3 im konkreten Fall aus mechanischen Gründen erforderlich ist.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Ermittlung der Wasserstoffkonzentration in einem Gasgemisch oder der Wasserstofftransmission und -diffusion in einem Feststoff, dadurch gekennzeichnet, daß das zu untersuchende Gasgemisch in eine Meßkammer eingebracht wird und mit einem Sensor aus einem Wasserstoff absorbierenden Material in Verbindung gebracht bzw. der Sensor aus Wasserstoff absorbierendem Material in einen Feststoff eingebracht wird, wobei das Wasserstoff absorbierende Material seine spezifischen Leitfähigkeit mit der jeweils absorbierten Wasserstoffmenge meßbar verändert und die zeitliche Zunahme des elektrischen Widerstandes des Wasserstoff absorbierenden Materials gemessen und dann durch Vergleich mit Eichkurven der im Gasgemisch enthaltene Wasserstoffpartialdruck bzw. die Wasserstofftransmission und -diffusion in dem Feststoff ermittelt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Gasgemisch bzw. der Feststoff mit einem streifenförmigen Sensor aus einem Was-

serstoff absorbierenden Material in Verbindung gebracht wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Gasgemisch bzw. der Feststoff mit einem drahtförmigen Sensor aus einem Wasserstoff absorbierenden Material in Verbindung gebracht wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Gasgemisch bzw. der Feststoff mit einem Sensor aus einem auf einem Trägersubstrat angeordneten Wasserstoff absorbierend n Werkstoff in Verbindung gebracht wird.

5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Gasgemisch bzw. der Feststoff mit einem Sensor aus Palladium, Platin-Metallen, einer Niob-Titanlegierung, einem keramischen Halbleiter od. dgl. in Verbindung gebracht wird.

6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß zur Durchführung einer zyklischen Meßwerterfassung der Sensor nach erfolgter Wasserstoffabsorption in einer Umgebung von Inertgas oder unter Vakuumbedingungen oder im Feststoff so ausgeheizt wird, daß der absorbierte Wasserstoff ausgetrieben wird und dann eine neue Meßwerterfassung durchgeführt wird.

7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß zur Durchführung einer kontinuierlichen Meßwerterfassung der Sensor ständig von dem Gasgemisch umströmt wird, wobei sich ein Gleichgewicht zwischen dem im Sensormaterial absorbierten Wasserstoff und dem Wasserstoff im Prüfgasvolumen einstellt.

8. Sensoreinheit zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß in einer Meßkammer (2) ein streifen- oder drahtförmiger Sensor (3) aus Wasserstoff absorbierendem Material angeordnet ist, der über eine Auswerteschaltung (4) mit einem Mikrorechner (5) mit Speicher für Eichkurven verbunden ist.

9. Sensoreinheit nach zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1 bis 6, gekennzeichnet durch einen streifen- oder drahtförmigen Sensor (3) aus einem Wasserstoff absorbierenden Material, der in einem Feststoff angeordnet und der über eine Auswerteschaltung (4) mit einem Mikrorechner (5) mit Speicher für Eichkurven verbunden ist.

10. Sensoreinheit nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß in der Meßkammer (2) ein Heißleiter (6) angeordnet ist.

11. Sensoreinheit nach Anspruch 8 und 9, dadurch gekennzeichnet, daß der streifen- oder drahtförmige Sensor (3) aus Palladium, Eisen, einem Platin-Metall, einer Niob-Titanlegierung, einem keramischen Halbleiter od. dgl. besteht.

12. Sensoreinheit nach Anspruch , dadurch gekennzeichnet, daß der streifen- oder drahtförmige Sensor (3) auf einem Trägersubstrat angeordnet ist.

Hierzu 4 Seite(n) Zeichnungen

- L e r s i t -

Fig.1









